

a.

(19)日本国特許庁(J.P.)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-85860

(43)公開日 平成5年(1993)4月6日

(51)Int.Cl.

C 0 4 B

C 0 8 J

C 0 8 K

C 0 8 L

NOV 26 2001

JOINT
PATENT & TRADEMARK OFFICE

識別記号

J

C F F

N F Y

庁内整理番号

7202-4G

9267-4F

8620-4J

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数3(全 4 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号

特願平3-280571

(22)出願日

平成3年(1991)9月30日

(71)出願人

591112245

株式会社関西新技術研究所

大阪府大阪市中央区平野町4-31-2

(72)発明者

三枝 武夫

京都市北区等寺院北町8-22

(72)発明者

周 徳元

京都市西京区桂上野西町14-23

(72)発明者

土岐 元幸

京都市西京区大枝東新林町3-5 洛西新林

団地19棟206号室

(74)代理人

弁理士 間宮 武雄

(54)【発明の名称】 有機・無機複合透明均質体

(57)【要約】

【目的】 主として無機多孔質体を得るに際し、そのための変換処理が容易である均質で透明な有機・無機複合体を提供する。

【構成】 シリカやアルミナのマトリックス中に、ウレタン結合や尿素結合を有する非反応性ポリマーを均一に分散させる。

RECEIVED
APR 29 2002
TC 1700

【特許請求の範囲】

【請求項1】 無機酸化物のマトリックス中に、ウレタン結合を有する非反応性ポリマーが均一に分散されてなる有機・無機複合透明均質体。

【請求項2】 無機酸化物のマトリックス中に、尿素結合を有する非反応性ポリマーが均一に分散されてなる有機・無機複合透明均質体。

【請求項3】 無機酸化物のマトリックスがシリカ及び／又はアルミナからなる請求項1又は請求項2記載の有機・無機複合透明均質体。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

【産業上の利用分野】 この発明は、有機・無機複合体（有機・無機ハイブリッド）、さらに詳しくは、有機ポリマーと無機物質とで形成された均質で透明な複合体に関し、この有機・無機複合透明均質体は、例えば多孔質体を製造する際の原材料（前駆体）などとして使用される。

【0002】

【従来の技術】 有機ポリマーと無機物質とを均一に配合して得られる複合体は、種々提案されているが、従来の複合体は、ミクロ的に見ると不均質であり、その結果不透明のものが殆どであった。例えば、シリカオルガノゾルと有機ポリマー溶液との混合操作などにより有機・無機複合体を得ようとしても、両液は比較的短時間で相分離を起こしてしまうため、均質で透明な複合体は中々得られなかった。

【0003】 そこで、均質で透明な有機・無機複合体を得るための試みとして、特願平2-6305号明細書には、アミド結合を含有した非反応性ポリマーの添加の下に、ゾルーゲル法を利用することにより加水分解重合性無機化合物、例えばテトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン等のテトラアルコキシシランなどを加水分解重合反応させてゲル化させ、生成した無機酸化物ゲルからなる三次元微細ネットワーク（網状）構造体（マトリックス）中にアミド結合含有非反応性ポリマーを均一に分散させた複合体を得る方法が開示されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 ところで、有機・無機複合透明均質体は、親水性、透明性などの特性をそのまま生かした種々の用途を持っている他、無機物質のマトリックス中に分散配合された有機ポリマーを溶媒溶出或いは加熱処理するなどして除去することにより、その形態を保持したまま無機多孔質体に変換して、フィルター、触媒担体、吸着材などとして広く利用することができるものである。上記した特願平2-6305号明細書に記載された方法によれば、均質で透明な有機・無機複合体が得られ、その複合体に配合されたアミド結合含有ポリマーすなわちポリアミドは、耐薬品性（耐酸性、耐アルカリ性及び耐油性）並びに耐熱性に優れている。し

かし、ポリアミドは耐薬品性に優れているため、それを有機・無機複合体から有機溶媒等によって溶出除去することが困難である。また、ポリアミドは耐熱性を有し融点が高いため、有機・無機複合体を加熱処理してそのポリアミドを融解除去しようとする場合には、有機・無機複合体を高温で熱処理しなければならない、その処理が面倒である。

【0005】 この発明は、以上のような事情に鑑みてなされたものであり、主として、無機多孔質体を得るに際しての処理が容易である有機・無機複合透明均質体を提供することを技術的課題とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】 この発明では、無機酸化物のマトリックス中に、ウレタン結合を有する非反応性ポリマー、尿素結合を有する非反応性ポリマー、ウレタン結合を有する非反応性ポリマー及び尿素結合を有する非反応性ポリマーの両者、又は、ウレタン結合及び尿素結合を有する非反応性ポリマーを均一に分散させるようにして、有機・無機複合透明均質体を形成したことを要旨とする。

【0007】 上記無機酸化物のマトリックスは、一般には、シリカもしくはアルミナ、又はシリカ及びアルミナの両者によって形成される。

【0008】 この発明に係る上記構成の有機・無機複合体では、無機酸化物のマトリックスにウレタン結合又は尿素結合或いはそれら両結合を有するポリマーが配合されており、それらシリカやアルミナのような無機酸化物とウレタン結合や尿素結合を有するポリマーとは親和性に優れているため、そのポリマーの溶液とシリカやアルミナのオルガノゾルなどとは互いに均一に混合させることができ、従って、この発明に係る有機・無機複合体は、無機酸化物のマトリックス中にポリマーが均一に分散され、均質で透明となる。

【0009】 そして、この発明に係る有機・無機複合透明均質体に配合されたウレタン結合や尿素結合を有するポリマーすなわちポリウレタンやポリ尿素（ポリユリア）は、有機溶媒等の薬品に溶解し易く、この発明の有機・無機複合体を有機溶媒等で処理すれば、ポリマーは有機・無機複合体から容易に溶出除去される。また、ポリウレタンやポリ尿素は、相当するポリアミドに比べて融点が低く、有機・無機複合体を加熱処理してポリマーを融解除去しようとする場合にも、有機・無機複合体を比較的低温で熱処理することができる。

【0010】 また、ウレタン結合や尿素結合を有するポリマーは弾力性に優れ、そのポリマーが配合されたこの発明の有機・無機複合体は、特に曲げに強い、各種の形状に加工成形し易い。

【0011】

【実施例】 以下、この発明の実施例について説明する。

【0012】 この発明の有機・無機複合透明均質体は、

無機酸化物のマトリックス中に、ウレタン結合を有する非反応性ポリマーを均一に分散させて形成され、また、尿素結合を有する非反応性ポリマーを均一に分散させて形成される。

【0013】ウレタン結合 $-NH \cdot CO \cdot O-$ を有するポリマーすなわちポリウレタンは、ポリイソシアナートとポリオールとのポリ付加反応によって合成される。ポリウレタンの原料であるポリイソシアナートとしては、ヘキサメチレンジイソシアナート、トリレンジイソシアナート、ジフェニルメタレンジイソシアナートなど、従来から周知のものを使用すればよく、また、ポリオールとしては、テトラメチレングリコールや、多価アルコールにプロピレンオキシド、エチレンオキシドなどを開環付加させて重合される低重合体、或いはテトラヒドロフラン等の開環重合によって得られる重合体など、従来から周知のものを使用すればよい。また、ポリウレタンは、種々の原料を使用し様々な方法によって合成されるので、ウレタン結合以外にも、尿素結合や酸アミド結合、ビュレット結合、アルファネート結合等の種々の結合が存在している。

【0014】また、尿素結合 $-NH \cdot CO \cdot NH-$ は、ポリウレタンにも含有されているが、尿素結合を有するポリマーは、アミノ基とホルムアルデヒドとの付加縮合によって得られるポリ尿素である。ポリ尿素は、周知の方法により、中性又は弱アルカリ性で得られたモノメチロール尿素、ジメチロール尿素、トリメチロール尿素などのメチロール化物を加熱、硬化させて得ることができる。

【0015】ウレタン結合や尿素結合を有する非反応性ポリマーとしては、上記した通り従来周知のものを使用すればよく、また、分子量などについても特に限定されない。すなわち、ポリマーの分子量については、低分子量のものから高分子量のものまで使用可能であり、また、上記ポリマーには、種々の共重合体や部分変性体なども包含される。

【0016】次に、マトリックスを形成する無機酸化物については、その目的や用途に応じて種々のものが使用され得るが、最も一般的には、シリカやアルミナが使用される。この無機酸化物によりゾルーゲル法などを利用して三次元の微細な網状構造体を得るようにする。そして、そのマトリックス中に上記したポリウレタンやポリ尿素を均一に分散させるようにする。無機酸化物としては、シリカやアルミナの他、チタニア、ジルコニアなどの金属酸化物も使用し得る。

【0017】非反応ポリマーと無機酸化物マトリックスとの割合は、特に限定される理由は無いが、マトリックスの割合が余り大き過ぎると、目的とする有機・無機複合透明均質体の強度の面で問題があるし、他方、非反応性ポリマーの割合が大きくなり過ぎると、無機酸化物を配合している効果が損われることになる。これらのこと

などから、配合ポリマーと無機酸化物マトリックスとの割合は、通常、ポリマー100重量部に対して無機酸化物マトリックス10~10,000重量部程度、好ましくは100~1,000重量部程度とされる。

【0018】この発明の有機・無機複合透明均質体を製造する方法は、特に限定されないが、通常は、ゾルーゲル法を利用し、ウレタン結合や尿素結合を有する非反応性ポリマーの添加の下に、加水分解重合性無機化合物を加水分解重合反応させてゲル化させ、生成した無機酸化物ゲルからなるマトリックス中に非反応性ポリマーが均一に分散した有機・無機複合体を得る方法が採用される。

【0019】上記製造方法で使用される加水分解重合性無機化合物としては、特に限定されることなく種々のものを使用することができる。例えば、シリカマトリックスを目的とする場合は、テトラメトキシシランやテトラエトキシシランのようなテトラアルコキシシランが好適であり、その他、ゾルーゲル法において通常使用される各種シラン類或いは部分的に重合させたシラン類などが挙げられる。

【0020】また、上記方法における加水分解重合反応は、従来のゾルーゲル法における場合と同様の操作及び条件の下に実施すればよく、その操作及び条件については特に限定されない。1例として、シリカマトリックスと配合ポリマーとの複合体を製造する方法について説明すると、ポリマーとアルコキシシランとをメタノール等のアルコール溶媒に溶解させて均一溶液とし、その溶液中へ塩酸などを酸触媒として滴下させ、溶液を攪拌することにより反応を行なわせる。この加水分解重合反応は、通常は溶媒中で行なうのが望ましく、このときの溶媒としては、メタノール、エタノールのようなアルコール類やエーテル類などが使用される。反応温度は、室温でも良く、0~50℃程度の範囲内で適宜選定することができる。また、反応時間についても特に限定されず、例えば24時間程度でも反応させることができ、反応温度などとの関係で適宜決定すればよい。その他、窒素気流下での反応や0.5~1気圧程度の減圧下での反応も、適宜採用し得る。

【0021】上記方法において、ウレタン結合や尿素結合を有する特定の非反応性ポリマーは、特定のシランなどのような加水分解重合性無機化合物との親和性に優れ相溶性が良好であり、また、加水分解重合反応により生成されるゲルは、三次元微細網状構造を形成し、その構造体中に非反応性ポリマーが均一に分散しているので、ゲル化の前後の何れにおいても、相分離を起こさず、均質で透明な状態を保持する。そして、この有機・無機複合体は、ゲル化の前又は後に繊維状、膜状等の適宜形態に成形することができ、その際得られる成形体は均質で透明となる。

【0022】また、上記方法において、ゲル化に際して

溶媒を使用したときは、その溶媒を、賦形後に、又はゲル化反応過程で、或いはゲル化後賦形前に除去するようにする。尚、基材表面を有機・無機複合体によって被覆処理するような場合には、ゲル化前に基材へのコーティング操作を行ない、基材上でゲル化反応を起こさせることにより、有機・無機複合体被膜を形成するようにするとよい。

【0023】この発明の有機・無機複合透明均質体は、上記した被膜形態の他、繊維状、球状、管状、板状、棒状など、様々な形状、形態に成形されて使用される。成形方法としては、目的とする成形体の形状、形態に応じて、例えば、溶液を用いた流延法や塗布法、繊維状や管状などへの押出成形法、膜状や板状などへのプレス成形法、その他、遠心成形法、注型成形法などのうちから、適当な方法を採用すればよい。

【0024】上記したような方法によって成形された成形体は、その有機・無機複合体が持つ親水性、透明性などの各種特性をそのまま生かした用途に用いられる他、分散配合されたポリマー部分を、有機溶媒等を使用して溶出処理するか、ポリマーの分解温度以上の温度で加熱処理するかして除去することにより、その形状、形態を保持したままで無機酸化物の多孔質体へ変換させて使用される。このようにして得られる無機多孔質体は、その細孔径や細孔の分布状態を良好に調節することができる

ため、その形態を生かして、例えば、繊維状体はマット状フィルター、織物状フィルター、触媒担体、酵素担体などに、膜状体や管状体は分離フィルター、散気板、噴気管、散液板、散液管などに、球状体は吸着材、触媒担体、充填材などに、また、コーティング体は液体クロマトグラフィー用担体、酵素担体などに、広く利用され得る。

【0025】

【発明の効果】この発明は以上説明したように構成されかつ作用するので、この発明に係る有機・無機複合透明均質体を使用すれば、それを原料として無機多孔質体を得るに際し、無機マトリックス中に分散配合された有機ポリマーを溶媒溶出或いは加熱融解によって除去する処理が容易になる。そして、この発明の有機・無機複合体は均質で透明であるため、その形態を保持したまま無機多孔質体に変換したときに、優れた性能の各種フィルター、触媒担体等の各種担体、吸着材、充填剤、散気板や噴気管などを得ることができる。また、この発明の有機・無機複合透明均質体は、特に曲げに強いいため、各種の形状に加工成形し易く、複雑な形状の多孔質体などの製造も容易になる。また、ウレタン結合や尿素結合を有するポリマーは種類が多く、従って、選択の自由度が大きくなり、この点においても有利になる。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁵

// C 0 8 J 3/20

識別記号 庁内整理番号

C F F B 9268-4F

F I

技術表示箇所

a.

Japanese Patent Application Unexamined Publication (KOKAI)
No. Hei 5-85860 (Abridged Translation)

[0011]

[Examples]

Examples of the present invention will be described below.

[0012]

The organic-inorganic composite transparent homogeneous material according to the present invention is formed by uniformly dispersing a non-reactive polymer having the urethane bond in the matrix of an inorganic oxide. Alternatively, a non-reactive polymer having the urea bond is uniformly dispersed in the matrix of an inorganic oxide.

[0013]

A polymer having the urethane bond $\text{-NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{O-}$, i.e. polyurethane, is synthesized by polyaddition reaction of a polyisocyanate with a polyol. As the polyisocyanate as a raw material of polyurethane, a conventionally known polyisocyanate may be used, for example, hexamethylene diisocyanate, tolylene diisocyanate, or diphenyl methane diisocyanate. As the polyol, a conventionally known polyol may be used, e.g. tetramethylene glycol, a low polymer polymerized by ring opening addition of propylene oxide, ethylene oxide or the like to a polyhydric alcohol, or a polymer obtained by ring opening polymerization of tetrahydrofuran or the like. Polyurethanes are synthesized

by various methods using a variety of raw materials. Various bonds are present in polyurethanes, such as urea bond, acid-amide bond, biuret bond, and allophanate bond, in addition to the urethane bond.

[0014]

The urea bond $\text{-NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH-}$ is also contained in polyurethanes. Polymers having the urea bond include a polyurea obtained by addition condensation of the amino group with formaldehyde. A polyurea can be obtained by heat-hardening a methylolated substance, e.g. monomethylol urea, dimethylol urea, or trimethylol urea, obtained as a neutral or weak alkali substance by a well-known method.

[0015]

As the non-reactive polymers having the urethane bond or the urea bond, conventionally known polymers may be used, as stated above. There is no specific restriction on the molecular weight and so forth. That is, regarding the molecular weight, it is possible to use polymers ranging from those having a low molecular weight to those having a high molecular weight. Further, the above-described polymers include various copolymers and partially-modified polymers.

[0016]

Regarding the inorganic oxide forming the matrix, various inorganic oxides are usable according to each particular purpose and use application. Most generally used inorganic oxides are silica and alumina. With such an inorganic oxide, a three-dimensional micro network

structure is obtained by a sol-gel process or the like. In the matrix of the inorganic oxide, the above-described polyurethane or polyurea is uniformly dispersed. As the inorganic oxide, metallic oxides such as titania and zirconia are also usable in addition to silica and alumina. [0017]

There is no particular reason for restricting the proportions of the non-reactive polymer and the inorganic oxide matrix. However, if the proportion of the matrix is excessively high, a problem will arise in terms of the strength of the organic-inorganic composite transparent homogeneous material to be obtained. On the other hand, if the proportion of the non-reactive polymer is excessively high, the effect produced by mixing the inorganic oxide will be impaired. For these reasons, the polymer to be compounded and the inorganic oxide matrix are generally used in the proportions of about 10 to 10,000 parts by weight, preferably about 100 to 1,000 parts by weight, of the inorganic oxide matrix to 100 parts by weight of the polymer.

[0018]

There is no specific restriction on the method of producing the organic-inorganic composite transparent homogeneous material according to the present invention. In general, a method is employed in which a hydrolytically polymerizable inorganic compound is formed into a gel through a hydrolytic polymerization reaction using a sol-gel process under the addition of a non-reactive polymer

having the urethane bond or the urea bond, thereby obtaining an organic-inorganic composite material in which the non-reactive polymer is uniformly dispersed in the matrix of the inorganic oxide gel thus formed.

[0019]

There is no specific restriction on the hydrolytically polymerizable inorganic compound used in the above-described production method. Various hydrolytically polymerizable inorganic compounds are usable. To obtain a silica matrix, for example, it is preferable to use tetraalkoxysilane such as tetramethoxysilane or tetraethoxysilane. Other examples of usable hydrolytically polymerizable inorganic compounds are various silanes generally used in the sol-gel process and partially polymerized silanes.

[0020]

The hydrolytic polymerization reaction in the above-described method may be carried out by the same operation and under the same conditions as in the case of the conventional sol-gel process. Therefore, there are no specific restrictions on the operation and the conditions. As one example, a method of producing a composite material of a silica matrix and a polymer to be compounded will be described below. A polymer and an alkoxysilane are dissolved in an alcohol solvent, e.g. methanol, to form a uniform solution. Hydrochloric acid or the like is dropped into the solution as an acid catalyst, and the solution is stirred to carry out the reaction. In general, it is

desirable to perform the hydrolytic polymerization reaction in a solvent. Examples of substances usable as the solvent for this reaction are alcohols, such as methanol and ethanol, and ethers. The reaction temperature may be room temperature. The reaction temperature may be selected appropriately within the range of from 0 to about 50°C. There is no specific restriction on the reaction time. For example, the reaction time may be set at about 24 hours to accomplish the desired reaction. The reaction time should be determined appropriately in relation to the reaction temperature and so forth. In addition, it is also possible to employ a reaction carried out in a stream of hydrogen or a reaction under a reduced pressure of about 0.5 to 1 atm. according to the circumstances.

[0021]

In the above-described method, a specific non-reactive polymer having the urethane bond or the urea bond has an excellent affinity for a specific hydrolytically polymerizable inorganic compound such as a silane and is favorably compatible with it. In addition, the gel produced by the hydrolytic polymerization reaction forms a three-dimensional micro network structure in which the non-reactive polymer is uniformly dispersed. Therefore, phase separation does not occur either before or after the gelation. Accordingly, the organic-inorganic composite material maintains the transparent homogeneous state. Further, the organic-inorganic composite material can be formed into an appropriate configuration, e.g. a fibrous

or filmy configuration, either before or after the gelation. The thus formed material is homogeneous and transparent.

[0022]

In the above-described method, if a solvent is used in the gelation, the solvent should be removed after the shaping process or in the course of the gelation reaction or after the gelation and before the shaping process. It should be noted that in a case where a surface of a base material is coated with the organic-inorganic composite material, it is preferable to coat the base material with the organic-inorganic composite material before the gelation and to allow the gelation reaction to take place on the base material, thereby forming an organic-inorganic composite material coating.

[0023]

The organic-inorganic composite transparent homogeneous material according to the present invention may be used by being formed into various shapes or configurations, such as fibrous, spherical, tubular, plate-like and rod-like shapes, in addition to the above-described coating configuration. As the forming method, an appropriate method should be adopted according to the shape and configuration of a formed material to be obtained, for example, from among casting and coating methods using a solution, an extrusion molding method for forming a fibrous or tubular shape, a pressing method for forming a filmy or plate-like shape, a centrifugal molding

method, and a cast molding method.

[0024]

The formed material produced by the above-described method may be used in fields of application in which various properties of the organic-inorganic composite material, e.g. hydrophilic nature and transparency, are utilized as they are. The formed material may also be used in the form of an inorganic porous material. That is, the formed material is converted into a porous material of the inorganic oxide with its shape and configuration left unchanged by removing the dispersedly compounded polymer part through elution using an organic solvent or the like or by heating the material at a temperature higher than the decomposition temperature of the polymer. In the inorganic porous material obtained in this way, the pore diameter and the pore distribution can be adjusted favorably. Therefore, the inorganic porous material can be used widely by making use of the configuration thereof. For example, the fibrous material may be used as a mat filter, a fabric filter, a catalyst carrier, an enzyme carrier, etc. The filmy material and tubular material may be used as a separation filter, an air diffuser plate, an air blower pipe, a liquid diffuser plate, a liquid diffuser pipe, etc. The spherical material may be used as an adsorbent, a catalyst carrier, a filler, etc. The coated material may be used as a carrier for liquid chromatography, an enzyme carrier, etc.